

2/34/1

A64

000870566

WPI Acc No: 1972-30544T/197219

**01 fins polymn catalyst - consisting of organo metallic cpd,  
titanium halide on anhydrous magnesium or manganese chloride and**

Patent Assignee: MONTECATINI EDISON SPA (MONT )

Number of Countries: 008 Number of Patents: 012

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
BE 774600	A					197219 B
DE 2153520	A					197220
JP 47009342	A					197220
NL 7114641	A					197220
ZA 7107142	A					197232
FR 2113313	A					197242
GB 1335887	A					197344
CA 998499	A	19761012				197644
NL 160291	B	19790515				197922
JP 81052041	B	19811209				198201
DE 2153520	C	19830728				198331
NL 8403962	A	19850401				198518

Priority Applications (No Type Date): IT 7089563 A 19701029

Abstract (Basic): BE 774600 A

Catalyst for liquid phase polymn of alpha-olefins to either atactic or isotactic polymers consists of, in the case of atactic polymer, the reaction product of (I) a hydride or organometal cpd. of a group I, II or III metal, and (II) the ptd. obtained by contacting a Ti cpd. with a support consisting of anhydrous halide of Mg or Mn, or mixts. of these halies with anhydrous cpds. of groups I, II, III or IV elements, the halide being present in an active form where x-ray spectrum shows less intense, wider diffraction lines than those of the non-active anhydrous halide, and whose specific surface is  $>3\text{m}^2/\text{g}$ , or, in the case of isotactic polymer, the reaction ptd. of (I) and (II) in which (II) is modified by an electron donor cpd. contg.  $\geq 1$  N, O, P or S atom.

Derwent Class: A17

International Patent Class (Additional): C08F-004/64; C08F-010/00;

C08F-110/00

Derwent WPI (Dialog® File 351): (c) 2001 Derwent Info Ltd. All rights reserved.

© 2001 The Dialog Corporation plc

⑤1

Int. Cl.:

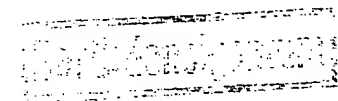
C 08 f, 3/10

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



⑤2

Deutsche Kl.: 39 b4, 3/10



⑩

⑪

# Offenlegungsschrift 2 153 520

⑫

Aktenzeichen: P 21 53 520.6

⑬

Anmeldetag: 27. Oktober 1971

⑭

Offenlegungstag: 4. Mai 1972

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: 29. Oktober 1970

⑰

Land: Italien

⑱

Aktenzeichen: 89563 A-70

⑤4

Bezeichnung: Verfahren zur selektiven Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Montecatini Edison S. p. A., Mailand (Italien)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Kreisler, A. v., Dr.-Ing.; Schönwald, K., Dr.-Ing.; Meyer, Th., Dr.-Ing.;  
Fues, J. F., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.; Kreisler, A. v., Dipl.-Chem.;  
Keller, C., Dipl.-Chem.; Klöpsch, G., Dr.-Ing.; Selting, G., Dipl.-Ing.;  
Patentanwälte, 5000 Köln

⑦2

Als Erfinder benannt: Longi, Paolo; Giannini, Umberto;  
Cassata, Antonio; Mailand (Italien)

DT 2 153 520

ORIGINAL INSPECTED

4.72 209 819/965

10/80

Köln, den 26. Oktober 1971  
Ke/Ax

M O N T E C A T I N I   E D I S O N   S.p.A.  
Foro Buonaparte 31, Mailand (Italien).

Verfahren zur selektiven Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen  
-----

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen zu überwiegend isotaktischen oder überwiegend ataktischen Polymeren, insbesondere ein Verfahren zur selektiven Polymerisation von Propylen, Buten-1, Penten-1, Hexen-1, 4-Methylpenten-1 und 3-Methylbuten-1 zu Polymeren, die in mehr oder weniger hohem Maße isotaktisch sind.

Die Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen der Formel  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , in der R ein Alkylrest ist, zu überwiegend isotaktischen Polymeren wird bekanntlich unter Verwendung von Katalysatoren des Ziegler-Natta-Typs durchgeführt, die aus festen kristallinen Verbindungen von Übergangsmetallen, deren Wertigkeit unter dem maximalen Wert liegt, und aus metallorganischen Verbindungen der I., II. und III. Gruppe des Periodischen Systems erhalten werden. Ein besonders stereospezifisches Katalysatorsystem kann aus Titantrichlorid und Aluminiumdialkylhalogeniden erhalten werden.

Im Gegensatz hierzu wird die Bildung von Polymeren, die in geringem Maße isotaktisch sind, durch Verwendung von flüssigen Übergangsmetallverbindungen, deren Metall die maximale Wertigkeit hat, insbesondere durch Verwendung

209819/0965

der vorstehend genannten, auf anorganischen inerten Trägern dispergierten Verbindungen begünstigt.

Die mit diesen vorstehend genannten bekannten Katalysatoren erhaltenen Polymerausbeuten im Verhältnis zum Katalysator sind jedoch nicht sehr hoch und in keinem Fall genügend, um die Reinigung des Polymeren von den Katalysatorresten nach beendeter Polymerisation überflüssig zu machen.

Von der Anmelderin wurden für die Polymerisation von Äthylen bereits Katalysatoren vorgeschlagen, die eine sehr hohe Aktivität aufweisen und aus dem Produkt der Reaktion eines Hydrids oder einer metallorganischen Verbindung von Elementen der I., II. und III. Gruppe des Periodischen Systems nach Mendelejew mit dem Produkt bestehen, das durch Zusammenführen einer Titanverbindung (z.B. Titantrihalogenide und -tetrahalogenide, Titanoxyhalogenide, Halogen-titanate und -titanite von Ammonium oder Alkylammonium, Titanalkoholate und Titanamide) mit einem aus wasserfreien Magnesium-, Zink-, Mangan- oder Calciumhalogeniden bestehenden Träger unter Bedingungen, unter denen eine Aktivierung des wasserfreien Halogenids stattfindet, oder durch Zusammenführen mit dem Halogenid in bereits aktivierter Form erhalten worden ist.

Von der Anmelderin wurde bereits festgestellt, daß die wasserfreien Magnesium- und Manganhalogenide in Mischung mit verschiedenen wasserfreien Verbindungen von Elementen der I., II., III. und IV. Gruppe des Periodischen Systems verwendet werden können, ohne daß die hohe Aktivität der hieraus erhältlichen Katalysatoren wesentlich verschlechtert wird.

Im Vergleich zu den üblichen Ziegler-Natta-Katalysatoren haben die vorstehend genannten Trägerkatalysatoren den Vorteil einer auf die verwendete Titanverbindung bezogenen erheblich höheren Polymerausbeute und vor allem den Vorteil, daß alle Maßnahmen und Verfahrensstufen zur Reini-

209819/0965

gung des rohen Polymeren von Katalysatorresten nach beendeter Polymerisation auf Grund dieser besonders hohen Ausbeute überflüssig werden.

Es wurde nun gefunden, daß es durch geeignete Modifizierung der vorstehend genannten, von der Anmelderin bereits vorgeschlagenen Trägerkatalysatoren oder durch Verwendung dieser Katalysatoren unter geeigneten Polymerisationsbedingungen möglich ist, in sehr hohen Ausbeuten und daher mit den vorstehend genannten Vorteilen Polymere von  $\alpha$ -Olefinen der Formel  $\text{CH}=\text{CHR}$ , in der R ein Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen ist, mit überwiegend isotaktischer oder ataktischer Struktur herzustellen.

Im einzelnen wurde gefunden, daß die Bildung von überwiegend isotaktischen Polymeren durch die folgenden Polymerisationsbedingungen begünstigt wird.

- a) Polymerisation der Monomeren, die in einem inerten flüssigen Verdünnungsmittel gelöst sind.
- b) Verwendung von Katalysatoren, die aus Systemen bestehen, die durch Modifizierung der von der Anmelderin bereits vorgeschlagenen Trägerkatalysatoren mit Elektronendonatorverbindungen, in denen das Elektronen donierende Atom ein Stickstoff-, Sauerstoff-, Phosphor- oder Schwefelatom ist, erhalten werden.

Im Gegensatz hierzu wird die Bildung von überwiegend ataktischen Polymeren durch Arbeiten mit hohen Monomerkonzentrationen begünstigt, indem beispielsweise mit den flüssigen Monomeren in Abwesenheit von inerten Verdünnungsmitteln oder in Gegenwart von begrenzten, im allgemeinen unter 50 Gew.-% des Monomeren liegenden Mengen dieser Verdünnungsmittel gearbeitet wird.

Im letzteren Fall werden die von der Anmelderin bereits vorgeschlagenen Katalysatoren verwendet. Diese Katalysatoren bestehen aus dem Produkt, das hergestellt wird durch Um-

209819/0965

setzung eines Hydrids oder einer metallorganischen Verbindung von Metallen der I., II. und III. Gruppe des Periodischen Systems mit dem Produkt, das durch Zusammenführen einer Titanverbindung mit einem Träger, der aus einem in der oben genannten aktiven Form vorliegenden wasserfreien Magnesium- oder Manganhalogenid besteht, oder mit einem Gemisch dieses aktiven Halogenids mit wasserfreien Verbindungen von Elementen der I., II., III. und IV. Gruppe des Periodischen Systems hergestellt worden ist.

Unter dem Ausdruck "Magnesium- oder Manganhalogenid in der aktiven Form" ist ein Halogenid in einer Form zu verstehen, die dadurch gekennzeichnet ist, daß in ihrem Röntgenspektrum die intensivste Beugungslinie, die im Spektrum des nicht aktivierten Halogenids erscheint, in geringerer Stärke vorhanden ist, während an ihrer Stelle verbreiterte Lichthöfe erscheinen, und/oder daß sie eine Oberfläche von mehr als  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  hat. Beispielsweise sind im Falle von wasserfreiem Magnesiumchlorid einige sehr aktive Formen dadurch gekennzeichnet, daß in ihrem Röntgendiagramm die Reflexion bei  $d = 2,56 \text{ \AA}$  (die die stärkste Beugungslinie im Röntgendiagramm von normalem  $\text{MgCl}_2$  ist) schwächer wird, während ein verbreiteter Lichthof erscheint. Ebenso wird bei einigen aktiven Formen von Manganchlorid die Reflexion bei  $d = 2,57 \text{ \AA}$  (die intensivste Beugungslinie im Röntgenspektrum von normalem  $\text{MnCl}_2$ ) schwächer, und an ihrer Stelle erscheint ein verbreiteter Lichthof. Die sehr aktiven Formen sind im allgemeinen durch eine Oberfläche von mehr als  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  gekennzeichnet.

Die Magnesium- und Manganhalogenide in der aktivierten Form können vor oder während des Zusammenführens mit der Titanverbindung gebildet werden. Eine der geeignetsten Methoden zur Herstellung der Halogenide in der aktiven Form besteht darin, daß man die Halogenide in Alkoholen, Estern oder anderen organischen Lösungsmitteln löst, das Lösungsmittel durch schnelles Abdampfen soweit wie möglich entfernt und

209819/0965

anschließend die Entfernung unter vermindertem Druck und bei Temperaturen, die im allgemeinen über  $100^{\circ}\text{C}$  und zwischen  $150^{\circ}$  und  $500^{\circ}\text{C}$  liegen, vollendet.

Aktivierete Formen von Magnesium- und Manganhalogeniden können auch durch sehr feines Mahlen und ganz allgemein nach beliebigen anderen physikalischen Methoden hergestellt werden, bei denen die Teilchen des Trägers der Einwirkung von Reibungs- und/oder Scherkräften unterworfen werden. Das bevorzugte Verfahren zur Aktivierung der Magnesium- und Manganhalogenide und gleichzeitig zur Herstellung der auf den Träger aufgetragenen Katalysatorkomponente besteht darin, daß man die Titanverbindung im Magnesium- oder Manganhalogenid durch gemeinsames Mahlen nach bekannten Methoden dispergiert. Das Mahlen wird vorzugsweise in einer Kugelmühle durchgeführt, wobei im trockenen Zustand in Abwesenheit von inerten Verdünnungsmitteln gearbeitet wird. Außer durch gemeinsames Mahlen kann die auf den Träger aufgetragene Komponente auch durch einfaches Mischen der Titanverbindung mit den vorher gemahlten Magnesium- und Manganhalogeniden hergestellt werden.

Wie bereits in den bisherigen Vorschlägen der Anmelderin festgestellt, können zahlreiche wasserfreie Verbindungen von Elementen der I., II., III. und IV. Gruppe des Periodischen Systems während der Herstellung des Trägers den Magnesium- oder Manganhalogeniden zugesetzt werden, ohne hierdurch die Aktivität des daraus erhältlichen Katalysators wesentlich zu verschlechtern, wobei zusätzlich der Vorteil erzielt wird, daß die nachteilige korrodierende Wirkung, die auf die Anwesenheit von Magnesium- oder Manganhalogeniden im Polymeren während des Pressens oder während der Formgebung des Polymeren zurückzuführen ist, abgeschwächt oder sogar ausgeschaltet wird.

Damit die Aktivität des Katalysators nicht wesentlich verändert wird, dürfen die vorstehend genannten wasserfreien Verbindungen der I., II., III. und IV. Gruppe des Perio-

209819/0965

dischen Systems nicht in eine wesentliche Wechselwirkung mit den Magnesium- oder Manganhalogeniden treten.

Als typische Beispiele der vorstehend genannten Verbindungen sind zu nennen:  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnI}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BeSO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ ,  $\text{CH}_2 = \text{CH-SO}_3\text{Na}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Die Menge dieser Substanzen, die den wasserfreien Magnesium- oder Manganhalogeniden zugesetzt werden kann, ohne die Aktivität des daraus erhaltenen Katalysators wesentlich zu verändern, kann in einem weiten Bereich liegen. Die Gemische, mit denen Katalysatoren erhältlich sind, die im wesentlichen die gleiche Aktivität haben wie Katalysatoren, die mit ausschließlich aus wasserfreiem  $\text{MgCl}_2$  oder  $\text{MnCl}_2$  bestehenden Trägern erhalten werden, können die vorstehend genannten "streckenden" Substanzen in Mengen enthalten, die im Bereich von 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 30 und 70 Gew.-% liegen.

Als Titanverbindungen eignen sich für die Herstellung der Katalysatoren im allgemeinen die Alkoholate oder Halogenide, Oxyhalogenide, Halogenalkoholate, Ammonium- und Alkylammonium- oder Alkalihalogenittitanate und -titanite, die Titanamide, Titanhalogenamide und die Titansalze mit organischen Säuren. Für die Zwecke der Erfindung eignen sich ferner Titanverbindungen, die aus den vorstehend genannten Titanverbindungen und aus Alkoholaten und Amiden der Alkalimetalle erhältlich sind, z.B.  $\text{LiTi}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_3$  und  $\text{LiTi}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N})_4$  (worin die Gruppe  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}$  der Carbazylrest ist). Als typische Beispiele von Titanverbindungen, die für die Herstellung der beim Verfahren gemäß der Erfindung verwendeten Katalysatoren geeignet sind, seien genannt:

$\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiI}_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{Cl}_3$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ti}/\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3-7_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ti}/\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-7_3\text{Cl}_3$ ,

209819/0965



$\text{Ti}/\overline{\text{N}}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{Ti}/\overline{\text{N}}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_4$ ,  $(\text{TiCl}_3\text{-OSO}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$ ,  
 $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})\text{Cl}_3$ ,  $\overline{\text{N}}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{TiCl}_6$ ,  $\overline{\text{N}}(\text{CH}_3)_4\text{Ti}_2\text{Cl}_9$ ,  
 $\text{TiBr}_4$ ,  $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{TiCl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ,  $\text{LiTi}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_3$  und  
 $\text{LiTi}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N})_4$  (Lithiumtitanetettracarbazyl).

Die für die Herstellung der auf den Träger aufgebrauchten Katalysatorkomponente verwendete Menge der Titanverbindung kann in einem weiten Bereich liegen. Die untere Grenze kann Werte unter beispielsweise 0,01 Gew.-% und die obere Grenze Werte über 30 Gew.-%, bezogen auf den Träger, erreichen. Besonders gute Ergebnisse in Bezug auf die Polymerausbeute, bezogen sowohl auf die Titanverbindung als auch auf den Träger selbst, werden mit Mengen der Titanverbindung auf dem Träger zwischen 1% und 10 Gew.-% erhalten. Besonders geeignet für die Herstellung des Katalysators sind die folgenden Hydride und metallorganischen Verbindungen:  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ,  $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ ,  $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ ,  $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$ ,  $\text{LiAl}(\text{iC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{LiC}_4\text{H}_9$ .

Das Molverhältnis zwischen der metallorganischen Verbindung und der Titanverbindung ist nicht entscheidend wichtig, liegt jedoch vorzugsweise zwischen 50 und 1000.

Als besonderes und überraschendes Merkmal des Verfahrens gemäß der Erfindung wurde gefunden, daß die Katalysatoren, die die Bildung von vorwiegend isotaktischen Polymeren begünstigen, aus vierwertigen Titanverbindungen (insbesondere  $\text{TiCl}_4$ ) und nicht aus den dreiwertigen Titanverbindungen ( $\text{TiCl}_3$ ), die die Bildung von überwiegend ataktischen Polymeren begünstigen, erhalten werden.

Gemäß einem weiteren Merkmal des Verfahrens gemäß der Erfindung wird durch Verwendung von aus Verbindungen von Metallen der I. und II. Gruppe des Periodischen Systems ausgewählten festen, inerten Verdünnungs- und Streckmitteln bei der Herstellung des Katalysators die Bildung von isotaktischen Polymeren erleichtert, während bei Verwendung von Verbin-

209819/0965

dungen der Metalle der III. und IV. Gruppe des Periodischen Systems als inerte Streckmittel die Bildung dieser Polymeren verringert wird. Beispielsweise erhöhen KCl und LiCl die Menge an isotaktischem Polymerisat, während sie durch  $\text{SiO}_2$  verringert wird.

Wie bereits erwähnt, ermöglicht das Verfahren gemäß der Erfindung in Abhängigkeit von den angewendeten Bedingungen die Herstellung von überwiegend isotaktischen oder überwiegend ataktischen Polymeren in sehr hohen Ausbeuten. Die Bildung von Polymeren mit überwiegend isotaktischer Struktur wird durch Anwesenheit eines inerten flüssigen Verdünnungsmittels während der Polymerisation und durch Verwendung der bereits beschriebenen Trägerkatalysatoren, die durch Behandlung mit Elektronendonatorverbindungen, in denen das Elektronen donierende Atom ein Stickstoff-, Sauerstoff-, Phosphor- oder Schwefelatom ist, modifiziert worden sind, begünstigt.

Dagegen wird die Bildung von vorwiegend ataktischen Polymeren begünstigt, wenn das Monomere in hoher Konzentration eingesetzt wird, indem beispielsweise mit dem flüssigen Monomeren in Abwesenheit von inerten Verdünnungsmitteln gearbeitet wird.

Die für die Herstellung der überwiegend isotaktischen Polymeren verwendeten modifizierten Katalysatoren können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden. Eines der bevorzugten Verfahren besteht in der Umsetzung der auf den Träger aufgetragenen Katalysatorkomponente mit der in einem Lösungsmittel gelösten Elektronendonatorverbindung.

Nach einem anderen Verfahren werden die Titanverbindung und der Träger in Gegenwart der Elektronendonatorverbindung gemeinsam gemahlen. Es ist jedoch auch möglich, die Titanverbindung vorher mit der Elektronendonatorverbindung unter Bildung einer Additionsverbindung zu behandeln, die dann mit dem Träger zusammengeführt wird.

209819/0965

Die Additionsverbindungen von Titanverbindungen mit Äthern, Aminen oder Phosphinen, Thioäthern usw. sind allgemein bekannt. Alle diese Verbindungen sind für die Herstellung der beim Verfahren gemäß der Erfindung verwendeten, auf den Träger aufgetragenen Katalysatorkomponente geeignet.

Das Verhältnis von Titan zu den Elektronendonatoratomen in den Additionsverbindungen liegt im allgemeinen zwischen 1:1 und 1:6. Wenn die Behandlung mit der Elektronendonatorverbindung in Gegenwart des Trägers erfolgt, muß die Elektronendonatorverbindung in einer geregelten Menge verwendet werden, die ein Atomverhältnis des Titanatoms zum Elektronendonatoratom gewährleistet, das im allgemeinen zwischen 1:0,2 und 1:20, insbesondere zwischen 1:1 und 1:6 liegt.

Wie bereits erwähnt, enthalten die für die Zwecke der Erfindung geeigneten Elektronendonatorverbindungen wenigstens ein Stickstoff-, Sauerstoff-, Phosphor- oder Schwefelatom. Beispiele solcher Verbindungen sind Äther, Thioäther, Amine, Phosphine, Ketone und Ester. Besonders gute Ergebnisse werden mit N,N',N'',N'''-Tetramethyläthylendiamin, Dimethoxyäthan, Diäthylenglykoldimethyläther, Tetrahydrofuran und Dioxan erhalten.

Als inerte flüssige Verdünnungsmittel eignen sich für das Verfahren gemäß der Erfindung allgemein aliphatische, aromatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, z.B. n-Hexan, n-Heptan, Cyclohexan, Benzol und Toluol.

Die Polymerisation wird bei Temperaturen zwischen  $-80^{\circ}$  und  $200^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $0^{\circ}$  und  $150^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Vorzugsweise wird bei über Normaldruck liegenden Partialdrücken der  $\alpha$ -Olefine gearbeitet.

Die Einstellung des Molekulargewichts der Polymerisate während der Polymerisation erfolgt nach bekannten Verfahren, z.B. durch Arbeiten in Gegenwart von Alkylhalogeniden, metallorganischen Zink- oder Cadmiumverbindungen oder

209819/0965

Wasserstoff.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert. Die Prozentsätze sind auf das Gewicht bezogen, falls nicht anders angegeben. Die inhärente Viskosität (inherent viscosity) des Polymeren  $\eta_{in}$  wurde in Tetralin bei 135°C bei einer Konzentration des Polymeren von 0,25 g in 100 ml Lösungsmittel gemessen.

#### Beispiel 1

In einer Glasmühle von 100 mm Länge und 50 mm Durchmesser, die 550 g Stahlkugeln von 9,5 mm Durchmesser enthielt, wurden 8,17 g wasserfreies  $MgCl_2$  und 0,41 g  $TiCl_4$  gemeinsam gemahlen. Das gemahlene Produkt zeigte bei der Röntgenuntersuchung eine Verbreiterung der Beugungslinien. Es hatte eine Oberfläche von 22 m<sup>2</sup>/g.

In einen Autoklaven aus nichtrostendem Stahl, der ein Fassungsvermögen von 3 l hatte, bei einer Temperatur von 25°C gehalten wurde, mit einem Magnetührer versehen war und 640 g wasserfreies Propylen enthielt, wurden 0,244 g des gemahlenden Gemisches (mit einem Titangehalt von 1,20 Gew.-% und einer Oberfläche von 22 m<sup>2</sup>/g), 1,6 g (2 ml)  $Al(i-C_4H_9)_3$  und 50 ml wasserfreies n-Heptan unter Stickstoffdruck eingeführt. Nach 4 bis 5 Stunden wurde der Rührer abgestellt und das nicht polymerisierte Propylen entfernt. Aus dem Autoklaven wurde dann eine durchscheinende, weiße und kompakte Masse entnommen. Nach dem Trocknen wog diese Masse 540 g entsprechend einer auf verwendetes Ti bezogenen Ausbeute von 183500 g/g Ti. Das Polymere hatte eine in Tetralin bei 135°C gemessene inhärente Viskosität von 1,6 dl/g. Die Röntgenuntersuchung ergab eine Kristallinität von 29%. Bei der anschließenden Extraktion mit siedenden Lösungsmitteln wurden die folgenden Ergebnisse erhalten: Ätherextrakt 52,5%, n-Heptanextrakt 26,5%, Rückstand der Extraktion mit Heptan 21%.

Beispiel 2

Der in Beispiel 1 beschriebene Versuch wurde wiederholt, wobei jedoch 0,415 g Trägerkatalysator und als metallorganische Aluminiumverbindung 2 g  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  verwendet wurden und die Polymerisation 8 Stunden bei  $65^\circ\text{C}$  durchgeführt wurde. Hierbei wurden 440 g eines Polymeren, das ein ähnliches Aussehen wie das gemäß Beispiel 1 hergestellte Polymere hatte, in einer Ausbeute von 88000 g/g verwendetes Ti erhalten. Die inhärente Viskosität betrug 1,2 dl/g und die Kristallinität 28 %.

Bei der Extraktion mit siedenden Lösungsmitteln wurden ein Ätherextrakt von 53,5%, ein n-Heptanextrakt von 23,7% und ein Rückstand der Extraktion mit Heptan von 22,8% erhalten.

Beispiel 3

Auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise wurden 0,38 g wasserfreies  $\text{MgCl}_2$ , 3 g wasserfreies  $\text{LiCl}$  und 0,41 g  $\text{TiCl}_4$  gemeinsam gemahlen. Das gemahlene Produkt zeigte im Röntgenspektrum eine Verbreiterung der Beugungslinien und hatte eine Oberfläche von  $25 \text{ m}^2/\text{g}$ . In n-Heptan wurden 0,3834 g des gemahlenen Gemisches (mit einem Titangehalt von 1,06%) suspendiert. Zur Suspension wurden 0,064 g N,N',N'',N'''-Tetramethyläthylendiamin gegeben. Das Gemisch wurde 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann mit 300 ml n-Heptan verdünnt. Zum Gemisch wurde dann 1 ml  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  gegeben. Die erhaltene Suspension wurde unter Stickstoff in einen Schüttelautoklaven aus nichtrostendem Stahl eingeführt, der ein Fassungsvermögen von 1 l hatte und bei einer Temperatur von  $65^\circ\text{C}$  gehalten wurde. Anschließend wurde Propylen bis zu einem Druck von 4 Atmosphären eingeführt, der (durch ständiges Nachdrücken des Monomeren) ebenso wie die Temperatur während des gesamten Versuchs konstant gehalten wurde. Nach 5 Stunden wurde die Polymerisation abgebrochen. Nach Koagulierung mit einem Methanol-Aceton-Gemisch (1:1), Filtration und Trocknung wurden 47 g Polymerisat mit einer inhärenten Viskosität von 2,4 dl/g erhalten. Die anschließende Extraktion mit sie-

209819/0965

denden Lösungsmitteln hatte folgende Ergebnisse:

Ätherextrakt 23%, n-Heptanextrakt 8%, Rückstand der Extraktion mit Heptan 69%.

Unter Verwendung von 0,44 g des gleichen Katalysators, jedoch unter Auslassung der Reaktion mit dem Amin, wurden 111 g eines Polymerisats erhalten, das eine inhärente Viskosität von 1,2 dl/g hatte. Die Extraktion mit siedenden Lösungsmitteln hatte folgende Ergebnisse: Ätherextrakt 33 %, Heptanextrakt 22,5%, Rückstand der Extraktion mit Heptan 44,5%.

#### Beispiel 4

Unter den in Beispiel 1 genannten Bedingungen wurden 9,60 g wasserfreies  $MgCl_2$  und 0,41 g  $TiCl_4$  88 Stunden gemahlen. Das Produkt zeigte im Röntgendiagramm eine Verbreiterung aller Beugungslinien. Unter Rühren wurden bei Raumtemperatur 0,4203 g des so erhaltenen Produkts 45 Minuten mit 0,070 g N,N',N'',N'''-Tetramethyläthylendiamin in Gegenwart von 10 ml n-Heptan umgesetzt. Dieses Gemisch wurde mit 300 ml n-Heptan verdünnt und mit 1 ml  $Al(C_2H_5)_3$  versetzt, worauf Propylen unter den in Beispiel 3 genannten Bedingungen polymerisiert wurde. Hierbei wurden 63 g eines Polymeren erhalten, das eine inhärente Viskosität von 2,2 dl/g hatte.

Die Extraktion mit siedenden Lösungsmitteln hatte folgende Ergebnisse: Ätherextrakt 22,5%, Heptanextrakt 12,5%, Rückstand der Extraktion mit Heptan 65%.

#### Beispiel 5

Auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise wurden 1251 g wasserfreies  $MgCl_2$  und 1,3 g  $TiCl_2/\overline{N}(C_6H_5)_2-7_2$  36 Stunden gemeinsam gemahlen. In einen 3 l-Autoklaven aus nichtrostendem Stahl, der mit einem Magnetrührer versehen war, wurden 0,330 g des so erhaltenen Produkts, das einen Titan-gehalt von 0,99% hatte, 12 ml  $Al(i-C_4H_9)_3$  und 50 ml n-Heptan gegeben. Unmittelbar anschließend wurden 1000 g Propylen

209819/0965

eingeführt. Das Gemisch wurde während des gesamten Versuchs bei einer konstanten Temperatur (30°C) gehalten. Nach 8 Stunden wurde die Polymerisation abgebrochen. Auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise wurden 550 g Polymerisat abgetrennt. Die auf verwendetes Titan bezogene Ausbeute betrug 170000 g/g Ti. Die inhärente Viskosität betrug 1,58 dl/g.

Die Extraktion mit siedenden Lösungsmitteln hatte folgende Ergebnisse: Ätherextrakt 56%, Heptanextrakt 22,7%, Rückstand der Extraktion mit Heptan 21,3%.

#### Beispiel 6

Auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise wurden 1,701 g wasserfreies  $MgCl_2$ , 1,6240 g Siliciumdioxid (Syloid Al 1, Hersteller Grace-Davidson), das bei 900°C calciniert worden war, und 0,140 g  $TiCl_4$  16 Stunden gemeinsam gemahlen. Propylen wurde unter Verwendung von 0,195 g des so hergestellten Gemisches (das 1,02% Ti enthielt) auf die in Beispiel 5 beschriebene Weise polymerisiert, wobei jedoch die Polymerisationszeit 7,5 Stunden betrug. Hierbei wurden 310 g Polymerisat entsprechend einer auf verwendetes Ti bezogenen Ausbeute von 156000 g/g Ti erhalten, Die inhärente Viskosität betrug 1,16 dl/g.

Die Extraktion mit siedenden Lösungsmitteln hatte folgende Ergebnisse: Ätherextrakt 62,6%, n-Heptanextrakt 25,6%, Rückstand der Extraktion mit Heptan 11,8%.

#### Beispiel 7

In einen 500 ml-Autoklaven aus Glas, der mit einem Ankerührer versehen war und 300 ml Hexen-1 enthielt, wurden 0,112 g des in Beispiel 6 beschriebenen Katalysators, 1 ml  $Al(i-C_4H_9)_3$  und 15 ml n-Heptan gegeben. Die Polymerisation wurde 4 Stunden bei 30°C und anschließend weitere 4 Stunden bei 65°C durchgeführt. Nach dem Abdampfen des nicht umgesetzten Monomeren und des Lösungsmittels wurden 92,3 g eines weißen kautschukartigen Polymerisats erhalten, das

eine inhärente Viskosität von 3,88 dl/g hatte. Die auf verwendetes Ti bezogene Ausbeute an Polymerisat betrug 81000 g/g Ti. Das Polymere war in Äthyläther vollständig löslich.

#### Beispiel 8

Unter den in Beispiel 1 genannten Bedingungen wurden 10,81 g wasserfreies  $MgCl_2$  und 0,45 g  $TiCl_3OC_3H_7$  16 Stunden gemahlen. 0,2288 g des hierbei erhaltenen Produkts (mit einem Ti-Gehalt von 0,9%) wurden für die Polymerisation von Propylen auf die in Beispiel 5 beschriebene Weise verwendet. Hierbei wurden 175 g Polypropylen erhalten. Dies entsprach einer auf verwendetes Titan bezogenen Ausbeute von 85000 g/g Ti. Die inhärente Viskosität betrug 1,55 dl/g.

Die Extraktion mit siedenden Lösungsmitteln hatte folgende Ergebnisse: Ätherextrakt 52%, n-Heptanextrakt 29,7%, Rückstand der Extraktion mit Heptan 18,3%.

#### Beispiel 9

Auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise wurden 5,99 g wasserfreies  $MgCl_2$ , 3,66 g wasserfreies NaCl und 0,41 g  $TiCl_4$  24 Stunden unter Stickstoff gemahlen. Propylen wurde auf die in Beispiel 5 beschriebene Weise unter Verwendung von 0,1426 g des hierbei erhaltenen Gemisches (das einen Ti-Gehalt von 0,995% hatte) polymerisiert. Hierbei wurden 150 g Polymerisat erhalten. Dies entsprach einer auf verwendetes Titan bezogenen Ausbeute von 105000 g/g Ti. Die inhärente Viskosität betrug 1,49 dl/g.

Die Extraktion mit siedenden Lösungsmitteln hatte folgende Ergebnisse: Ätherextrakt 52,5%, n-Heptanextrakt 31,9%, Rückstand der Extraktion mit Heptan 15,8%.



Beispiel 10

Der in Beispiel 6 beschriebene Versuch wurde unter Verwendung von 0,2107 g des Trägerkatalysators wiederholt, wobei jedoch zusätzlich 2 Atmosphären Wasserstoff zur Einstellung des Molekulargewichts des Polymerisats aufgedrückt wurden. Nach 8 Stunden wurde die Polymerisation abgebrochen. Aus dem Reaktionsgemisch wurden 240 g Polymerisat abgetrennt. Dies entsprach einer auf verwendetes Titan bezogenen Ausbeute von 110000 g/g Ti. Die inhärente Viskosität betrug 0,25 dl/g.

Die Extraktion mit siedenden Lösungsmitteln hatte folgende Ergebnisse: Ätherextrakt 64,6%, n-Heptanextrakt 23,8%, Rückstand der Extraktion mit Heptan 11,6%.

Beispiel 11

Auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise wurden 11,3885 g  $\text{MgCl}_2$  und 0,2608 g  $3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$  (hergestellt durch Reduktion von  $\text{TiCl}_4$  mit metallischem Aluminium und aktiviert durch Mahlen) 16 Stunden unter Stickstoff gemeinsam gemahlen. Auf die in Beispiel 5 beschriebene Weise wurde Propylen unter Verwendung von 0,3596 g des hierbei erhaltenen Gemisches (das einen Ti-Gehalt von 0,52% hatte) polymerisiert. Hierbei wurden 310 g Polymerisat erhalten. Dies entsprach einer auf verwendetes Titan bezogenen Ausbeute von 165000 g/g Ti. Das Polymerisat hatte eine inhärente Viskosität von 1,58 dl/g.

Die Extraktion mit siedenden Lösungsmitteln hatte folgende Ergebnisse: Ätherextrakt 52%, n-Heptanextrakt 32,5%, Rückstand der Extraktion mit Heptan 15,5%.

Beispiel 12

In 100 ml wasserfreiem Äthanol wurden 30 g wasserfreies  $\text{MnCl}_2$  gelöst. Durch schnelles Abdampfen des Alkohols und anschließendes Trocknen bei 300°C und 0,5 mm Hg wurde ein Pulver erhalten, das eine spezifische Oberfläche von

209819/0965

BAD ORIGINAL

22 m<sup>2</sup>/g hatte.

Unter den in Beispiel 1 genannten Bedingungen wurden 11,393 g des auf diese Weise hergestellten MnCl<sub>2</sub> und 0,45 g TiCl<sub>4</sub> 44 Stunden gemeinsam gemahlen. Auf die in Beispiel 5 beschriebene Weise wurde Propylen unter Verwendung von 0,2110 g des hierbei erhaltenen Produkts (das 0,96% Ti enthielt) polymerisiert. Hierbei wurden 150 g Polymerisat erhalten. Dies entsprach einer auf verwendetes Titan bezogenen Ausbeute von 70000 g/g Titan. Die inhärente Viskosität betrug 1,33 dl/g. Die Extraktion mit siedenden Lösungsmitteln hatte folgende Ergebnisse: Ätherextrakt 57%, n-Heptanextrakt 22%, Rückstand der Extraktion mit Heptan 21%.

## P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1.) Verfahren zur selektiven Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen der allgemeinen Formel  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , in der R ein Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen bedeutet, zu überwiegend ataktischen oder überwiegend isotaktischen Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung überwiegend ataktischer Polymerer die Polymerisation der  $\alpha$ -Olefine in einem flüssigen, vorwiegend aus den zu polymerisierenden Monomeren bestehenden Medium in Gegenwart von Katalysatoren durchführt, die aus dem Produkt der Umsetzung bestehen zwischen a) einem Hydrid oder einer metallorganischen Verbindung von Metallen der I., II. und III. Gruppe des Periodischen Systems und b) dem Produkt, das erhalten wird, indem eine Titanverbindung mit einem Träger in Berührung gebracht wird, der aus einem wasserfreien Magnesium- oder Manganhalogenid oder Mischungen dieser Halogenide mit wasserfreien Verbindungen von Metallen der I., II., III. und IV. Gruppe des Periodischen Systems besteht, wobei die wasserfreien Halogenide in einer aktiven Form vorliegen, deren intensivste Beugungslinie im Röntgenpulverdiagramm weniger intensiv ist und gegenüber der Beugungslinie des nicht aktivierten wasserfreien Halogenids als verbreiterte Linie erscheint und/oder deren Oberfläche mehr als  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  beträgt, während man zur Herstellung überwiegend isotaktischer Polymerer die Polymerisation der  $\alpha$ -Olefine in einem inerten flüssigen Verdünnungsmittel in Gegenwart von Katalysatoren durchführt, die aus den oben definierten Komponenten a) und b) bestehen, wobei die Komponente b) jedoch mittels Elektronendonatorverbindungen mit mindestens einem Stickstoff-, Sauerstoff-, Phosphor- oder Schwefelatom modifiziert ist.

- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung überwiegend ataktischer Polymerer die Polymerisation in Abwesenheit inerter flüssiger Verdünnungsmittel durchführt.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung überwiegend ataktischer Polymerer Katalysatoren einsetzt, die unter Verwendung von dreiwertigen Titanverbindungen, vorzugsweise  $\text{TiCl}_3$ , hergestellt worden sind.
- 4.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung überwiegend ataktischer Polymerer Katalysatoren einsetzt, die unter Verwendung von Gemischen aus wasserfreien Magnesium- oder Manganhalogeniden und wasserfreien Verbindungen von Metallen der III. und IV. Gruppe des Periodischen Systems hergestellt worden sind.
- 5.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung überwiegend isotaktischer Polymerer Katalysatoren einsetzt, die durch Umsetzung der Titanverbindung mit der Elektronendonatorverbindung zu einer Additionsverbindung und Zugabe dieser Verbindung zum Träger hergestellt worden sind.
- 6.) Verfahren nach Anspruch 1 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung überwiegend isotaktischer Polymerer Katalysatoren einsetzt, die unter Verwendung von N, N', N'', N'''-Tetramethyläthylendiamin, Dimethoxyäthan, Diäthylenglykoldimethyläther, Tetrahydrofuran oder Dioxan als Elektronendonatorverbindung hergestellt worden sind.
- 7.) Verfahren nach Anspruch 1, 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung überwiegend isotaktischer Polymerer Katalysatoren einsetzt, die unter Verwendung vier-

wertiger Titanverbindungen, vorzugsweise  $\text{TiCl}_4$ , hergestellt worden sind.

- 8.) Verfahren nach Anspruch 1 und 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung überwiegend isotaktischer Polymerer Katalysatoren einsetzt, die unter Verwendung von Gemischen aus wasserfreien Magnesium- oder Manganhalogeniden und wasserfreien Verbindungen von Metallen der I. und II. Gruppe des Periodischen Systems hergestellt worden sind.
- 9.) Verfahren nach Anspruch 1 und 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung überwiegend isotaktischer Polymerer ein aus aliphatischen, aromatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen bestehendes Polymerisationsmedium verwendet.
- 10.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man Katalysatoren verwendet, die 1 bis 10 Gew. % der Titanverbindung auf dem und bezogen auf den Träger enthalten.
- 11.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man Katalysatoren verwendet, bei denen das Molverhältnis zwischen metallorganischer Verbindung und Titanverbindung 50 bis 1000 beträgt.